

527,595

PCT 14 MAR 2005

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 mars 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/024631 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C01G 31/00

(74) Mandataire : MOUGEOT, Jean-Claude; Pechiney, 217,
cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/002685

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Date de dépôt international :

10 septembre 2003 (10.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :

02/11370 13 septembre 2002 (13.09.2002) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : MSSA
[FR/FR]; Pomblière, F-73600 Saint Marcel (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) :
HARABASZ, Arnaud [FR/FR]; HLM La Saulcette,
Pomblière, F-73600 Saint Marcel (FR). LE MOUËLLIC,
Christian [FR/FR]; 31, rue Basse de la Gare, F-73600
Moutiers (FR). POINTU, Lionel [FR/FR]; Immeuble Le
Catinat, Place Albert Serraz, F-73800 Montmélian (FR).
FLACHER, Pierre [FR/FR]; 160, allée du Clos Rubin,
F-73260 Aigueblanche (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING CRYSTALLINE LITHIUM/VANADIUM OXIDE POWDER

(54) Titre : PROCEDE DE FABRICATION DE POUDRES CRISTALLINE D'OXYDE DE LITHIUM ET DE VANADIUM

(57) Abstract: The invention relates to a method of producing a crystalline lithium/vanadium mixed oxide powder having formula $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, wherein x is between 0 and 0.2. The inventive method comprises the following steps: formation of an aqueous suspension from a NH_4VO_3 paste and lithium hydroxide monohydrate powder; continuous dehydration of the aforementioned suspension in a stream of hot gas at a temperature of between 200 and 600 °C in order to form a dry powder of a precursor, having a particle size of between 10 and 100 µm; and calcination of said precursor at a temperature of between 380 and 580 °C into a crystalline powder $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. The product thus obtained is intended, in particular, for the production of lithium rechargeable batteries and battery electrodes.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, x étant compris entre 0 et 0,2, comportant: la formation d'une suspension aqueuse à partir d'un pâte de NH_4VO_3 , et de poudre de lithine mono-hydratée, la déshydratation en continu de cette suspension dans un courant de gaz chaud à une température comprise entre 200 et 600 °C pour former une poudre sèche d'un précurseur de granulométrie comprise entre 10 et 100 µm, la calcination de ce précurseur à une température comprise entre 380 et 580 °C en une poudre cristalline de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$. Le produit obtenu est destiné notamment à la fabrication d'électrodes de piles et batteries rechargeables au lithium.

WO 2004/024631 A1

Procédé de fabrication de poudre cristalline d'oxyde de lithium et de vanadium

5 **Domaine technique**

L'invention concerne un procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, x étant compris entre 0 et 0,2. Ce produit est destiné notamment à la fabrication d'électrodes de piles et batteries rechargeables au lithium.

10

Etat de la technique

Les méthodes existantes de synthèse de l'oxyde mixte $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ ont en commun la réaction d'un composé de vanadium sur un sel de lithium. Elles se distinguent selon qu'elles ont recours ou non à un solvant.

15

L'usage de l'eau comme solvant, conduisant à la formation d'un gel, est connue par le brevet US5039582 (PISTOIA). Ce gel, obtenu après plus de 24 heures à partir de LiOH et de V_2O_5 , est difficile à filtrer et à sécher. Le brevet US 6177130 (FREY) fait mention d'une solution aqueuse de lithine et d'acide vanadique préparé par passage de métavanadate d'ammonium (MVA) sur une résine. Cette solution est séchée et son résidu redissout dans un solvant organique pour générer un produit pour l'application couche mince de qualité optique. L'usage de solvant organique est mentionné, par exemple dans le brevet US 5549880 (KOKSBANG) ou la demande de brevet WO 01/22507 (3M), mais pose des problèmes d'environnement et de sécurité au stade industriel. Quelque soit le type de solvant, les procédés connus sont discontinus et limités par l'étape de filtration.

20

25

Sans solvant, il est possible de travailler sur un mélange de solides. L'obtention du composé final passe par la fusion du mélange, comme décrit dans le brevet US 5013620 (Bridgestone) et dans l'article de A.D. WADSLEY, Acta Cryst. 10(1957)261, ou une conversion légèrement sous le point de fusion comme dans le brevet US 5520903 (CHANG). Ces procédés posent le problème de transport et de broyage d'un matériau en blocs fondus ou frittés.

30

Le brevet US 6136476 (Hydro-Québec et 3M) décrit le mélange de poudres sèches d'un composé de lithium et d'un composé de vanadium, leur broyage au jet, et le chauffage en dessous de la température de fusion. Le procédé permet une bonne maîtrise de la granulométrie dans toute les étapes de la fabrication, le nombre d'étapes restant assez limité.

Cependant, la voie solide présente un certain nombre d'inconvénients par rapport à l'utilisation d'un solvant, qui permet un mélange plus intime des réactifs, et donc une réaction plus efficace, ainsi qu'une mise en œuvre plus aisée. Dans le cas de la synthèse d'un matériau cristallisé, la cristallisation après solvataion peut se faire à plus basse température que par

5 voie solide, ce qui est plus commode et plus économique. Enfin, lorsqu'un des réactifs est lui-même obtenu en solution, le procédé avec solvant peut permettre de faire l'économie d'un séchage.

L'invention a pour but de fournir un procédé de fabrication d'une poudre cristalline de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ quasi-continu, aisément industrialisable avec un nombre limité d'étapes, permettant

10 la maîtrise de la granulométrie à chaque étape, à partir des réactifs métavanadate d'ammonium (MVA) et lithine.

Objet de l'invention

15 L'invention a pour objet un procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, x étant compris entre 0 et 0,2, comportant :

- la formation d'une suspension aqueuse à partir d'une pâte de NH_4VO_3 et de poudre de lithine mono-hydratée,
- la déshydratation en continu de cette suspension dans un courant de gaz chaud à une
- 20 température comprise entre 200 et 600°C pour former une poudre sèche d'un précurseur de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm ,
- la calcination de ce précurseur à une température comprise entre 380 et 580°C en une poudre cristalline de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$.

25 Description de l'invention

Le procédé commence par la mise en suspension aqueuse de MVA pâteux et de poudre de lithine mono-hydratée dans un rapport de masse permettant l'obtention de la stoechiométrie Li/V désirée pour $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, avec x compris entre 0 et 0.2. Le ratio solide sur

30 masse totale est compris entre 40 et 60%.

L'utilisation d'un solvant permet un mélange plus intime des réactifs et une mise en œuvre plus aisée que la voie solide. De plus, dans le cas particulier de la synthèse d'un matériau cristallisé monophasé, la voie solvant nécessite des températures de cristallisation plus faibles que la voie solide et donc un coût énergétique plus faible.

Le recours à un solvant aqueux présente un avantage technico-économique par rapport au procédé décrit dans le brevet US 6136476. En effet, le déroulement de la synthèse minérale du MVA impose son obtention à l'état humide avant sa calcination ou son séchage. Qu'il s'agisse de l'emploi d'un MVA ultra-pur ou d'un MVA, produit intermédiaire du V_2O_5 dans le cycle minier d'extraction hydrométallurgique du vanadium, l'étape de séchage n'est pas utile, et le MVA humide, pâteux ou en suspension, peut être directement injecté dans le procédé. Par ailleurs, le recyclage de l'effluent ammoniac peut être intéressant, d'un point de vue économique et environnemental, dans le cadre d'une intégration à l'hydrométallurgie du vanadium consommatrice de ce gaz.

La suspension ainsi obtenue est maintenue agitée dans une atmosphère neutre, par exemple d'azote, entre $\frac{1}{2}$ et 24 h, et entre 20 et 90°C, jusqu'à son introduction dans un pulvérisateur à jet de gaz chaud, par exemple un appareil RINAJET de la société RIERA NADEU S.A.. Les forts débits turbulents de gaz chauds (250-600°C) de cet appareil permettent une déshydratation instantanée du produit solide et l'obtention d'un précurseur du produit final sous la forme d'une poudre sèche de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm .

La suspension agitée ne présente pas les caractéristiques rhéologiques d'un gel et la technologie de déshydratation employée contourne ainsi l'étape de filtration difficile qu'utilise les autres procédés de l'art antérieur utilisant la voie « sol-gel ».

La poudre obtenue est chargée dans un four à tapis assurant l'étape de calcination entre 380 et 580°C, et évitant la ré-agglomération du produit. Cette étape permet la formation du produit $Li_{1+x}V_3O_8$, cristallisé sans dégradation de la granulométrie, qui reste comprise entre 10 et 100 μm . Ce produit peut être optionnellement micronisé et/ou mélangé à du noir de carbone.

Par rapport aux autres procédés utilisant un solvant, le procédé selon l'invention permet un fonctionnement moins discontinu. Le temps nécessaire de mise en contact en suspension est plus faible que celui de la formation d'un gel. On évite ainsi l'étape difficile de la filtration d'un gel, et on privilégie au contraire la déshydratation de la suspension par alimentation continue dans un jet de gaz chaud, à l'aide par exemple d'un appareil de la gamme commerciale RINAJET (RIERA NADEU SA) à haut débit massique.

Description des figures

La figure 1 représente le diagramme de diffraction X du produit final de l'exemple 1.

La figure 2 représente le diagramme de diffraction X du produit final de l'exemple 2.

Exemples

Exemple 1 : LiV_3O_8 de pureté standard

- 5 4872 g de MVA ALDRICH de pureté 98,6%(poids sec) et 584 g de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ALDRICH de pureté 99.6% sont mis en suspension dans de l'eau distillée en respectant un ratio de 300 ml de solvant par mole de LiV_3O_8

- La dizaine de litres de suspension ainsi produite est maintenue agitée à 50°C pendant 24 heures sous azote. Elle est introduite dans un modèle réduit des appareils de la gamme commerciale RINAJET de la société RIERA NADEU S.A. à 1 l/h avec une température d'entrée de gaz chaud de 280°C.

- La poudre déshydratée ainsi obtenue est calcinée en barquette 10 heures à 400°C pour donner au final un produit identifié par diffraction X comme du LiV_3O_8 avec comme impureté V_2O_5 , dont la raie la plus intense se trouve à $2\theta = 20,27^\circ$, comme représenté par le diagramme de la figure 1 Cette caractérisation est effectuée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D-5000, avec la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre, en 2θ variant de 5 à 100° par pas de 0,02° et 2 s par pas. Le produit contient, en poids, 2,35% de lithium et 52,2% de vanadium, dont 2,21% de V^{+4} .

Exemple 2 : $\text{Li}_{1,2}\text{V}_3\text{O}_8$ de grande pureté

- 20 Dans un premier temps, on produit du MVA de haute pureté par un procédé original : 150 kg de VOCl_3 sont extraits de la production courante de la demanderesse. Dans un réacteur agité, ils sont injectés dans une solution NH_4OH préparée préalablement à partir de 1 m³ d'eau et 90 kg d'ammoniac. Par maîtrise de la température et du PH, le MVA est précipité, lavé et filtré sur toile pour être finalement déchargé sous forme de pâte humide entre 30 et 50% d'humidité.

Deux batches du procédé ci dessus permettent d'extraire 216 kg de MVA de haute pureté (poids sec), pour un poids humide de 336 kg, dont la composition figure au tableau 1 :

Tableau 1

| Elément | Cl- | V^{+4} | Fe | Na | Mo | K | Al | Si | Ca | Zn | Mg | Cu | Pb | Ni | Co |
|--------------|-----|-----------------|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|
| Teneur (ppm) | 25 | 114 | 6 | 5 | 5 | 3 | 25 | - | 7 | 4 | 3 | 3 | 4 | 4 | <10 |

31 kg de LiOH.H₂O de la société FMC, dissoute dans de l'eau distillée puis mélangée aux 336 kg de MVA humide, permettent d'obtenir 320 l de suspension. Laisse agitée à 4°C pendant 24 heures, elle est ensuite introduite dans un appareil S1008 de la gamme RINAJET de RIERA NADEU S.A. à 60 l/h avec une température de gaz d'entrée de 350°C.

Sur cet essai, 120 kg de poudre déshydratée, sortant à 80°C, sont récupérés. Quelques dizaines de kg extraits sont calcinés 10 h à 400°C. La granulométrie du produit final, mesurée par granulométrie laser sur un appareil Malvern Instruments, est telle que 90% en volume de poudre sont inférieurs à 15,3 µm. Le diagramme de diffraction X, représenté à la figure 2, est celui d'un cristal de Li_{1,2}V₃O₈ ayant comme impureté LiVO₃, repérable par son pic de plus haute intensité à 2θ = 18,64°. La caractérisation est réalisée sur un diffractomètre Siemens D-500, avec la raie Kα du cuivre, en faisant varier 2θ de 10 à 70° par pas de 0,04° à 15 s par pas. La composition du produit obtenu est indiquée au tableau 2 :

Tableau 2

| Elément | Li | V | Fe | Na | Mo | K | Al | Si | Ca | Zn | Mg | Cu | Pb | Ni | Co |
|--------------|------|------|----|----|----|----|----|-----|----|----|----|----|----|----|----|
| Teneur (ppm) | 2.9% | 51 % | 40 | 50 | 30 | 40 | 25 | <20 | 45 | 5 | 12 | 15 | <1 | 20 | 2 |

Revendications

- 5 1) Procédé de fabrication d'une poudre cristalline d'oxyde mixte de lithium et vanadium de formule $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, x étant compris entre 0 et 0,2, comportant :
- la formation d'une suspension aqueuse à partir d'une pâte de NH_4VO_3 et de poudre de lithine mono-hydratée,
 - la déshydratation en continu de cette suspension dans un courant de gaz chaud à une
- 10 température comprise entre 200 et 600°C pour former une poudre sèche d'un précurseur de granulométrie comprise entre 10 et 100 μm ,
- la calcination de ce précurseur à une température comprise entre 380 et 580°C en une poudre cristalline de $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$.
- 15 2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la suspension est agitée avant son introduction dans le courant de gaz chaud.
- 3) Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la granulométrie du produit final est comprise entre 10 et 100 μm .
- 20 4) Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la pâte de NH_4VO_3 est une pâte de haute pureté préparée par réaction de VOCl_3 avec NH_4OH .

Fig. 1

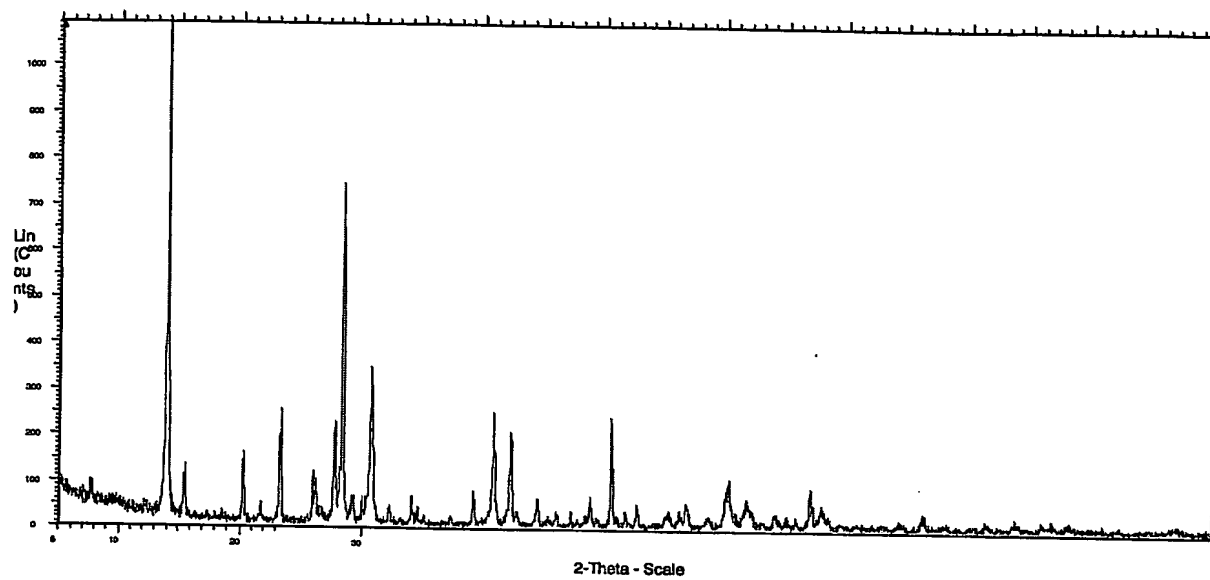
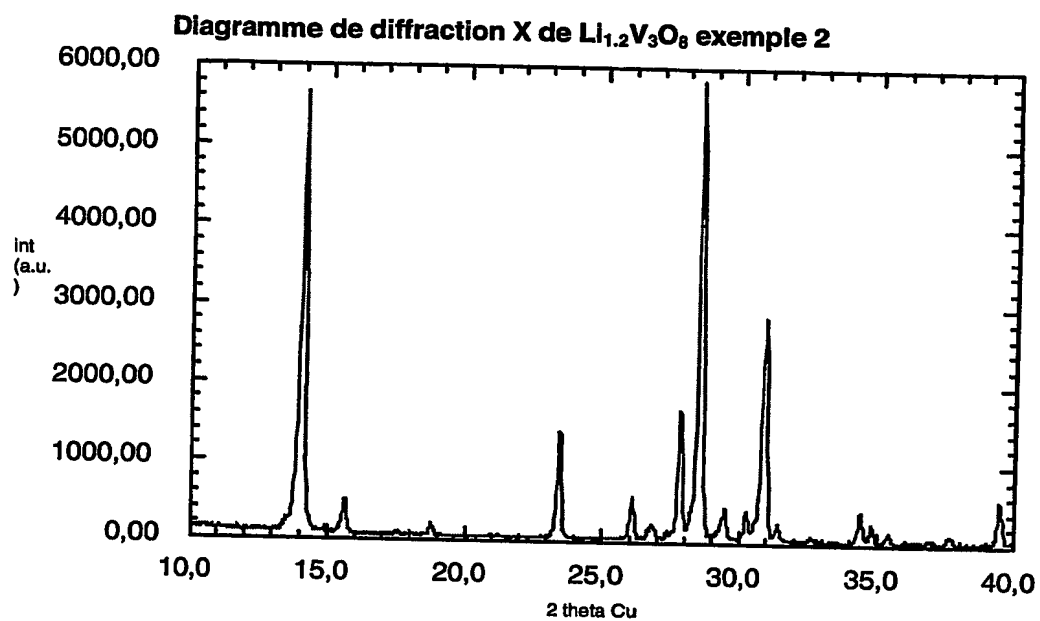
Diagramme RX LiV_3O_8 exemple 1

Fig 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/02685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01G31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200322 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 2003-227795 XP002267979 & SG 86 325 A (UNIV SINGAPORE NAT) 19 February 2002 (2002-02-19) abstract</p> | 1-4 |
| A | <p>US 5 512 214 A (KOKSBANG RENE) 30 April 1996 (1996-04-30) claims 1-22</p> | 1,4 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 January 2004

Date of mailing of the international search report

04/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Drouot, M-C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/02685

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| SG 86325 | A | 19-02-2002 | SG 86325 A1 | 19-02-2002 |
| US 5512214 | A | 30-04-1996 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

T/FR 03/02685

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C01G31/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, IBM-TDB

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 200322 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A85, AN 2003-227795 XP002267979 & SG 86 325 A (UNIV SINGAPORE NAT) 19 février 2002 (2002-02-19) abrégé | 1-4 |
| A | US 5 512 214 A (KOKSBANG RENE) 30 avril 1996 (1996-04-30) revendications 1-22 | 1, 4 |

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 janvier 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Drouot, M-C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No

PCT/FR 03/02685

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|------------------------|---|------------------------|
| SG 86325 | A | 19-02-2002 | SG 86325 A1 | 19-02-2002 |
| US 5512214 | A | 30-04-1996 | AUCUN | |